



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern

1 APR 2004

**Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale**

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01150/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Verfahren.

Patentbewerber:
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:
Solvias AG
Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 30.06.2003

Voraussichtliche Klassen: C07D

SC-P2079CH00

Verfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen N-Glycidylverbindungen, insbesondere solchen, bei denen Epoxidharze mit im Durchschnitt mehr als einer Glycidylgruppe pro Molekül entstehen, sowie die dadurch erhaltenen N-Glycidylamine.

Epoxidharze werden oft als Klebstoffe, Überzüge, Giesskörper, Isoliermaterialien sowie in verstärkten Verbundstoffen verwendet, und eine Vielzahl chemisch verschiedener Epoxidharze ist im Handel erhältlich. Solche Harze sind üblicherweise Glycidyl-ether oder -ester, hergestellt aus Epichlorhydrin und einem Bisphenol oder einer Dicarbonsäure. Für Anwendungen, die gute Eigenschaften bei hoher Temperatur erfordern, wie z.B. in der Luftfahrtindustrie, werden oft Harze mit Glycidylgruppen, die an aromatische Aminostickstoffatome gebunden sind, bevorzugt. Solche Stoffe werden durch Umsetzung von aromatischen Aminen mit etwa 0,8-10 Äquivalenten Epichlorhydrin pro Aminowasserstoffatom hergestellt, gefolgt von konventioneller Dehydro-chlorierung der Produkte unter Anwendung von Basen. Diese Reaktion kann ohne Katalysator durchgeführt werden, oder wie in US 4,540,769 beschrieben, in Anwesenheit eines sauren Katalysators.

Trotz im allgemeinen befriedigenden Eigenschaften können die nach den bekannten Verfahren hergestellten N-Glycidylamine sowie das Verfahren selbst noch verbessert werden. Nachteilig ist beispielsweise bei konventionell hergestellten N-Glycidylaminen, dass sie oft sehr viskos sind, wahrscheinlich als Folge einer Nebenreaktion während der Herstellung, in der eine Kupplungsreaktion statt der gewünschten Glycidylierung stattfindet. Die Verwendung viskoser Harze verursacht Schwierigkeiten, insbesondere bei der Herstellung von faserverstärkten Verbundstoffen oder Giesskörpern, wodurch oft die Anwendung von inerten Verdünnern, die die Viskosität reduzieren, oft nötig wird. Im allgemeinen wird die Verwendung von Verdünnern als unerwünscht erachtet. Reaktive Verdünner sind solche, die mit dem Härter reagieren und im vernetzten Harz verbleiben. Sie können sich nachteilig auf die Eigenschaften des gehärteten Harzes auswirken. Inerte Verdünner werden vor dem Härten durch Verdampfung entfernt, und stellen oft eine Gefahr wegen ihrer Brennbarkeit oder Giftigkeit dar. Ausserdem können sie die Eigenschaften des gehärteten Harzes beeinträchtigen, falls sie nicht vollständig aus dem Harz entfernt werden. Auch besteht bei dem hier vor allem grosstechnisch zur Anwendung kommenden Verfahren

ein grosses Interesse Lösungsmittel, insbesondere auch für den Katalysator, zu verwenden, welche keine besonderen Schutzmassnahmen erfordern oder sonstigen Auflagen unterliegen. Schliesslich ist gerade auch bei den bevorzugt zur Anwendung kommenden Lanthankatalysatoren eine hohe Katalysatoraktivität erwünscht.

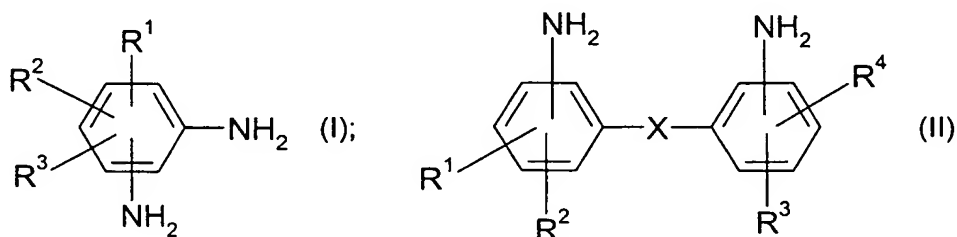
Es wurde nun gefunden, dass das Verfahren zur N-Glycidylierung von aromatischen Aminen unter Verwendung von zwei- oder mehrwertigen Metallsalzen der Salpetersäure, als Katalysator, gelöst in Propylencarbonat zu überraschenden Vorteilen führt. Ein überraschender Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Tatsache, dass die Reaktion schneller abläuft als beispielsweise bei Verwendung von 2-Methoxyethanol als Lösungsmittel für den Katalysator. Weiterhin überraschend ist, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren weniger Nebenprodukte beobachtet werden gegenüber einer Verwendung von literaturbekannten Lösungsmitteln für den Katalysator.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen N-Glycidylaminen, worin ein Amin, das mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei aromatische Aminwasserstoffatome enthält, mit mindestens 0,7 Äquivalenten und vorzugsweise mindestens 0,8 bis 1,5 Äquivalenten Epichlorhydrin pro Aminwasserstoffäquivalent des aromatischen Amins, unter Verwendung eines zwei- oder mehrwertigen Metallsalzes der Salpetersäure, als Katalysator, gelöst in Propylencarbonat erhitzt wird, und anschliessend das Produkt dehydrochloriert wird. Vorzugsweise wird der Katalysator vollständig in Propylencarbonat gelöst zur Reaktionsmischung gegeben. Beispielsweise kann Lanthannitrat als 5-40Gew.-%ige Lösung in Propylencarbonat verwendet werden.

Die im erfindungsgemässen Verfahren als Katalysatoren verwendeten Nitrate sind vorzugsweise Salze von Metallen der Gruppen IIa, IIb, IIIb, VIIb oder VIII des periodischen Systems, welche auch als Hydrate zur Verwendung gelangen können. Nitrate des Magnesiums, Calciums, Zinks, Mangans, Nickels, Lanthans, Vanadiums (als Vanadyl), Ytterbiums und Urans (als Uranyl) sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist Lanthannitrat, insbesondere als Hexahydrat.

Die im Reaktionsgemisch verwendete Katalysatormenge beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des aromatischen Amins, insbesondere 0,4 bis 2 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Amins.

Das aromatische Amin, das gemäss der vorliegenden Erfindung glycidyliert wird, kann nur primäre, nur sekundäre, oder primäre und sekundäre Aminogruppen, die direkt an einen aromatischen Ring gebunden sind, enthalten, und es kann einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten. Diese aromatischen Ringe können auch durch weitere Gruppen substituiert sein, wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylengruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Sulfonylgruppen, Halogenatomen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und tertiären Aminogruppen. Bevorzugt werden im vorliegenden Verfahren Amine mit einer oder zwei primären Aminogruppen verwendet. Insbesondere Aniline, Aminophenylindane und Amine der Formel I oder II



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffatome darstellen, und X eine direkte Bindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe darstellt, sind besonders bevorzugt. Beispiele bevorzugter Amine sind Anilin, 1,3,3-Trimethyl-1-(4-aminophenyl)-5-aminoindan, 1,3,3-Trimethyl-1-(4-aminophenyl)-6-aminoindan, o-, m- und p-Phenylendiamin, 2,4-Diethyl-6-methyl-1,3-phenylendiamin, Bis(4-aminophenyl)methan, Bis(4-aminophenyl)keton, Bis(4-aminophenyl)ether, Bis(4-aminophenyl)sulfid, Bis(3-amino-phenyl)-und Bis(4-aminophenyl)sulfon, 4,4'-Diamino-3-ethyldiphenylmethan und Bis(4-amino-3-ethyl-phenyl)-methan, wobei Anilin und Bis(4-aminophenyl)methan ganz besonders bevorzugt sind. Die Reaktion wird üblicherweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. in Toluol oder Xylol, bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei 50 bis 100°C, durchgeführt. Das Epichlorhydrin und der Katalysator können auf einmal oder portionenweise beigegeben werden. Nachdem die Reaktion zwischen dem Amin und dem Epichlorhydrin beendet ist, üblicherweise nach etwa 1 bis 5 Stunden, wird auf konventionelle Art die Dehydrochlorierung durchgeführt, meistens durch Zugabe von Natrium- oder Kaliumhydroxid, gegebenenfalls zusammen mit einem quaternären Ammoniumhalogenid, wie z.B. Benzyltrimethylammoniumchlorid, als Katalysator. Nach Erhitzen bei 50-100°C während 2-10 Stunden,

wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, und die organische Phase ergibt nach Entfernung der wässrigen Phase das gewünschte N-Glycidylamin. Dieses kann in rohem Zustand oder nach Reinigung gemäss üblichen Verfahren verwendet werden.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen N-Glycidylgruppen-enthaltenden Epoxidharze können auf übliche Weise gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel für N-Glycidylgruppen-enthaltende Epoxidharze sind wohl bekannt: sie umfassen z.B. Dicyandi-
amid, aromatische Amine, wie Bis(3-aminophenyl)- und Bis(4-aminophenyl)sulfon und Bis(4-aminophenylmethan (meistens zusammen mit einem Härtungsbeschleuniger, wie z.B. einem BF_3 -Aminkomplex), sowie Anhydride von Polycarbonsäuren, wie Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, und Benzophe-nontetracarbonsäuredianhydrid.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Alle Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht soweit nicht anders angegeben. Die Viskositätsbestimmung erfolgt nach ASTM-0445 (Cannon-Fenske Viskosimeter, #650, 50°C).

Beispiel 1

Bis-(4-aminophenyl)methan (100 g) in 200 mL Toluol und 2.5 g einer 20%igen Lösung Lanthannitrat-Hexahydrat in Propylencarbonat wird unter Rühren auf 55°C erhitzt. Epichlorhydrin (208 g) wird innerhalb 210 Minuten zudosiert, dann wird das Reaktionsgemisch noch 15 Stunden bei 80°C unter Rührung gehalten.

Die Mischung wird auf 70°C abgekühlt und mit 1.5 g Benzyltrimethylammoniumchlorid versetzt. Eine 50%ige Natronlaugelösung (177 g) wird in 180 Minuten zudosiert und anschliessend wird Wasser (326 g) zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase mit 130 g Toluol verdünnt, mit 1%iger Natriumdihydrogenophosphat (75 g) und Wasser (175 g) gewaschen. Die Toluollösung wird unter Vakuum bei 110°C (30 mbar) eingeeengt, der Rückstand mit 0.5 g Hyflo Super Cel® (Kieselgur der Firma Fluka) versetzt und filtriert. Das N-Glycidylamin hat einen Epoxidgehalt von 8.87 Eq./kg (82 % der Theorie) und eine Viskosität bei 50°C von 4270 mPas.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch wird Lanthannitrat-Hexahydrat als fein gemahlenes Pulver zur Aminlösung in Toluol zugegeben werden. Das N-Glycidylamin hatte einen Epoxidgehalt von 8.77 Eq./kg (80 % der Theorie) und eine Viskosität bei 50°C von 4600 mPa s.

Beispiel 3

In einer Versuchsreihe werden zwei Parameter gemessen, welche von der Kinetik und der Selektivität der Reaktion beeinflusst werden. Die Reaktionsbedingungen sind die selben wie im Beispiel 1, wobei der Katalysator in Toluol, 2-Methoxyethanol, Ethylencarbonat, γ -Butyrolacton oder erfindungsgemäss in Propylencarbonat zugegeben wird.

Tabelle 1. Vergleich der katalytischen Aktivität von verschiedenen Lanthannitrat-lösungen.

Lösungsmittel	Akkumulation am Ende der Dosierung	Zeit zur Kristallisation [h]
Toluol	0.33	6:46
2-Methoxyethanol	0.22	7:18
Ethylencarbonat	0.24	4:45
γ -Butyrolacton	0.23	6:00
Propylencarbonat	0.20	3:45

Die Akkumulation von Epichlorhydrin am Ende der Dosierung zeigt, ob der Umsatz höher oder tiefer ist. Einer kleinen Akkumulation entspricht eine schnelle Reaktion, d.h. auch eine hohe katalytische Aktivität.

Durch die Addition von 4 Molen Epichlorhydrin auf ein Mol Bis-(4-aminophenyl)methan entsteht ein substituiertes Chlorhydrin. Der Zeitpunkt der Kristallisation gibt Angaben über den Umsatz und Selektivität (Reinheit): je früher, je besser.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen N-Glycidylaminen, worin ein Amin, das mindestens ein aromatisches Aminwasserstoffatom enthält, mit mindestens 0,7 Äquivalenten Epichlorhydrin pro Aminwasserstoffäquivalent des aromatischen Amins, unter Verwendung eines zwei- oder mehrwertigen Metallsalzes der Salpetersäure, als Katalysator, gelöst in Propylencarbonat erhitzt wird, und anschliessend das Produkt dehydrochloriert wird.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Lanthannitrat oder ein Lanthannitrat-Hydrat verwendet wird.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vollständig in Propylencarbonat gelöst zur Reaktionsmischung gegeben wird.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Amin um Anilin oder Bis(4-aminophenyl)methan handelt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens 0,8 bis 1,5 Äquivalente Epichlorhydrin pro Aminwasserstoffäquivalent des aromatischen Amins verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 10 Gewichtsteile Katalysator pro 100 Gewichtsteile des aromatischen Amins verwendet.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen N-Glycidylaminen beschrieben, worin ein Amin, das mindestens ein aromatisches Aminwasserstoffatom enthält, mit mindestens 0,7 Äquivalenten Epichlorhydrin pro Aminwasserstoffäquivalent des aromatischen Amins, unter Verwendung eines zwei- oder mehrwertigen Metallsalzes der Salpetersäure, als Katalysator, gelöst in Propylencarbonat erhitzt wird, und anschliessend das Produkt dehydrochloriert wird.

Process

The present invention relates to a process for the preparation of aromatic N-glycidyl compounds, in particular those in which epoxy resins having on average more than one glycidyl group per molecule form, and the N-glycidylamines obtained thereby.

Epoxy resins are often used as adhesives, coatings, castings and insulation materials and in reinforced composites, and a large number of chemically different epoxy resins is commercially available. Such resins are usually glycidyl ethers or esters, prepared from epichlorohydrin and a bisphenol or a dicarboxylic acid. For applications which require good properties at high temperature, such as, for example, in the aviation industry, resins having glycidyl groups which are bonded to aromatic aminonitrogen atoms are often preferred. Such substances are prepared by reacting aromatic amines with about 0.8-10 equivalents of epichlorohydrin per aminohydrogen atom, followed by conventional dehydrochlorination of the products using bases. This reaction can be carried out without a catalyst or, as described in US 4,540,769, in the presence of an acidic catalyst.

In spite of generally satisfactory properties, N-glycidylamines prepared by the known processes, and the process itself, can be further improved. A disadvantage, for example in the case of conventionally prepared N-glycidylamines, is that they are often very viscous, probably as a result of a secondary reaction during the preparation, in which a coupling reaction takes place instead of the desired glycidylation. The use of viscous resins causes difficulties, particularly in the preparation of fibre-reinforced composites or castings, with the result that the use of inert diluents, which reduce the viscosity, is often necessary. In general, the use of diluents is considered to be undesirable. Reactive diluents are those which react with the curing agent and remain in the crosslinked resin. They may have a disadvantageous effect on the properties of the cured resin. Inert diluents are removed by evaporation prior to curing and often constitute a hazard owing to their flammability or toxicity. Moreover, they may impair the properties of the cured resin unless they are removed completely from the resin. In the process used here especially on an industrial scale, there is also considerable interest in using solvents, in particular for the catalyst, which require no special safety measures or are not subject to other regulations. Finally, a high catalyst activity is desired particularly in the case of the preferably used lanthanum catalysts.

It has now been found that the process for the N-glycidylation of aromatic amines using divalent or polyvalent metal salts of nitric acid, as a catalyst, dissolved in propylene carbonate, leads to surprising advantages. One surprising advantage of the process according to the invention is the fact that the reaction takes place more rapidly than, for example, with the use of 2-methoxyethanol as a solvent for the catalyst. Furthermore surprising is the fact that, in the process according to the invention, fewer byproducts are observed compared with the use of solvents for the catalyst which are known from the literature.

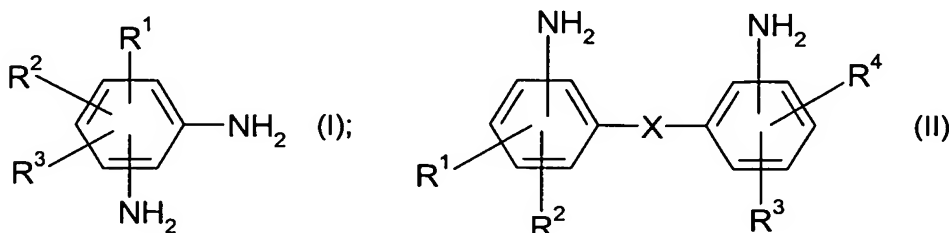
The present invention therefore relates to a process for the preparation of aromatic N-glycidylamines, wherein an amine which contains at least one aromatic aminehydrogen atom and preferably at least two aromatic aminohydrogen atoms is heated with at least 0.7 equivalent and preferably at least 0.8 to 1.5 equivalents of epichlorohydrin per aminehydrogen equivalent of the aromatic amine, using a divalent or polyvalent metal salt of nitric acid, as a catalyst, dissolved in propylene carbonate, and the product is then dehydrochlorinated. Preferably, the catalyst is completely dissolved in propylene carbonate before being added to the reaction mixture. For example, lanthanum nitrate may be used as a 5-40% strength by weight solution in propylene carbonate.

The nitrates used as catalysts in the process according to the invention are preferably salts of metals of groups IIa, IIb, IIIb, VIIb or VIII of the Periodic Table of the Elements, which may also be used in the form of hydrates. Nitrates of magnesium, of calcium, of zinc, of manganese, of nickel, of lanthanum, of vanadium (as vanadyl), of ytterbium and of uranium (as uranyl) are particularly preferred. Lanthanum nitrate is very particularly preferred, in particular in the form of the hexahydrate.

The amount of catalyst used in the reaction mixture is in general 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of the aromatic amine, in particular 0.4 to 2 parts by weight per 100 parts by weight of the amine.

The aromatic amine which is glycidylated according to the present invention may contain only primary, only secondary, or primary and secondary amino groups which are bonded directly to an aromatic ring, and it may contain one or more aromatic rings. These aromatic rings may also be substituted by further groups, such as, for example, alkyl groups, in particular those having 1 to 4 carbon atoms, alkylene groups having 1 to 4 carbon atoms,

sulphonyl groups, halogen atoms, hydroxyl groups, alkoxy groups having 1 to 4 carbon atoms and tertiary amino groups. In the present process, amines having one or two primary amino groups are preferably used. In particular anilines, aminophenylindanes and amines of the formula I or II



in which

R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are identical or different and are alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms or hydrogen atoms, and X is a direct bond, an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms, an oxygen atom, a sulphur atom or a carbonyl or sulphonyl group, are particularly preferred. Examples of preferred amines are aniline, 1,3,3-trimethyl-1-(4-aminophenyl)-5-aminoindane, 1,3,3-trimethyl-1-(4-aminophenyl)-6-aminoindane, o-, m- and p-phenylenediamine, 2,4-diethyl-6-methyl-1,3-phenylenediamine, bis(4-aminophenyl)methane, bis(4-aminophenyl) ketone, bis(4-aminophenyl) ether, bis(4-aminophenyl) sulphide, bis(3-amino-phenyl) and bis(4-aminophenyl) sulphone, 4,4'-diamino-3-ethyldiphenylmethane and bis(4-amino-3-ethyl-phenyl)methane, aniline and bis(4-aminophenyl)methane being very particularly preferred. The reaction is usually carried out in an inert organic solvent, such as, for example, in toluene or xylene, at elevated temperature, in particular at 50 to 100°C. The epichlorohydrin and the catalyst can be added all at once or in portions. After the reaction between the amine and epichlorohydrin is complete, usually after about 1 to 5 hours, the dehydrochlorination is carried out by a conventional method, in general by adding sodium hydroxide or potassium hydroxide, optionally together with a quaternary ammonium halide, such as, for example, benzyltrimethylammonium chloride, as a catalyst. After heating at 50-100°C for 2-10 hours, the reaction mixture is washed with water and, after removal of the aqueous phase, the organic phase gives the desired N-glycidylamine. This can be used in the crude state or after purification by conventional methods.

The epoxy resins containing N-glycidyl groups and obtained by the present process can be cured in a conventional manner. Suitable curing agents for epoxy resins containing N-glycidyl groups are well known: they comprise, for example, dicyandiamine, aromatic amines, such

as bis(3-aminophenyl) and bis(4-aminophenyl) sulphone and bis(4-aminophenyl)methane (generally together with a curing accelerator, such as, for example, a BF_3 -amine complex), and anhydrides of polycarboxylic acids, such as cyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride, methylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride, pyromellitic dianhydride and benzophenonetetracarboxylic dianhydride.

The following examples explain the invention in more detail. All parts and percentages are based on weight, unless stated otherwise. The viscosity determination is carried out according to ASTM-0445 (Cannon-Fenske viscometer, #650, 50°C).

Example 1

Bis(4-aminophenyl)methane (100 g) in 200 ml of toluene and 2.5 g of a 20% strength solution of lanthanum nitrate hexahydrate in propylene carbonate is heated to 55°C with stirring. Epichlorohydrin (208 g) is metered in in the course of 210 minutes, after which the reaction mixture is kept at 80°C for a further 15 hours with stirring.

The mixture is cooled to 70°C, and 1.5 g of benzyltrimethylammonium chloride are added. A 50% strength sodium hydroxide solution (177 g) is metered in in 180 minutes and then water (326 g) is added. The aqueous phase is separated off and the organic phase is diluted with 130 g of toluene and washed with 1% strength sodium dihydrogen phosphate (75 g) and water (175 g). The toluene solution is evaporated down in vacuo at 110°C (30 mbar) and the residue is mixed with 0.5 g of Hyflo Super Cel® (kieselgur from Fluka) and is filtered. The N-glycidylamine has an epoxide content of 8.87 eq/kg (82% of theory) and a viscosity at 50°C or 4 270 mPas.

Example 2

Example 1 is repeated, except that lanthanum nitrate hexahydrate is added as a finely milled powder to the amine solution in toluene. The N-glycidylamine had an epoxide content of 8.77 eq/kg (80% of theory) and a viscosity at 50°C of 4 600 mPas.

Example 3

Two parameters which are influenced by the kinetics and the selectivity of the reaction are measured in an experimental series. The reaction conditions are the same as in example 1, the catalyst being added in toluene, 2-methoxyethanol, ethylene carbonate, γ -butyrolactone or, according to the invention, in propylene carbonate.

Table 1. Comparison of the catalytic activity of various lanthanum nitrate solutions.

Solvent	Accumulation at the end of metering	Time to crystallization [h]
Toluene	0.33	6:46
2-Methoxyethanol	0.22	7:18
Ethylene carbonate	0.24	4:45
γ -Butyrolactone	0.23	6:00
Propylene carbonate	0.20	3:45

The accumulation of epichlorohydrin at the end of the metering shows whether the conversion is higher or lower. A small accumulation corresponds to a rapid reaction, i.e. also a high catalytic activity.

By the addition of 4 moles of epichlorohydrin per mole of bis(4-aminophenyl)methane, a substituted chlorohydrin forms. The time of crystallization provides information about the conversion and selectivity (purity): the earlier the better.

Patent claims

1. Process for the preparation of aromatic N-glycidylamines, wherein an amine which contains at least one aromatic aminehydrogen atom is heated with at least 0.7 equivalent of epichlorohydrin per aminehydrogen equivalent of the aromatic amine, using a divalent or polyvalent metal salt of nitric acid, as a catalyst, dissolved in propylene carbonate, and the product is then dehydrochlorinated.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the catalyst used is lanthanum nitrate or a lanthanum nitrate hydrate.
3. Process according to Claim 1, characterized in that the catalyst is completely dissolved in propylene carbonate before being added to the reaction mixture.
4. Process according to Claim 1, characterized in that the amine is aniline or bis(4-aminophenyl)methane.
5. Process according to Claim 1, characterized in that at least 0.8 to 1.5 equivalents of epichlorohydrin are used per aminehydrogen equivalent of the aromatic amine.
6. Process according to Claim 1, characterized in that 0.1 to 10 parts by weight of catalyst are used per 100 parts by weight of the aromatic amine.

Abstract

A process for the preparation of aromatic N-glycidylamines is described, wherein an amine which contains at least one aromatic aminehydrogen atom is heated with at least 0.7 equivalent of epichlorohydrin per aminehydrogen equivalent of the aromatic amine, using a divalent or polyvalent metal salt of nitric acid, as a catalyst, dissolved in propylene carbonate, and the product is then dehydrochlorinated.